

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/102049 A1

(51) 国際特許分類: C08G 73/10, C09J
179/08, 7/00, H01L 21/52

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06776

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-156705 2002 年 5 月 30 日 (30.05.2002) JP
特願2002-170216 2002 年 6 月 11 日 (11.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木下 仁 (KI-NOSHITA, Jin) [JP/JP]; 〒457-8522 愛知県名古屋市南区丹後通2-1 三井化学株式会社内 Aichi (JP). 森田

守次 (MORITA, Moritsugu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森峰寛 (MORI, Minehiro) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP). 児玉 洋一 (KODAMA, Yoichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, PH, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

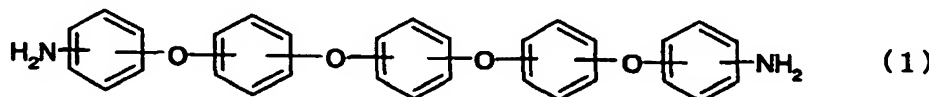
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE RESIN AND FILM ADHESIVES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 接着性樹脂及びそれを用いたフィルム状接着剤



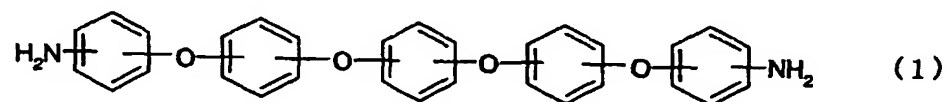
ment containing the compound (1) as the essential component with a tetracarboxylic acid dianhydride component. (1) The diamine component contains a silicone diamine having a specific structure and/or the tetracarboxylic acid dianhydride component contains a silicone acid dianhydride having a specific structure. Film adhesives made by using the adhesive resin preferably together with a thermosetting resin, and, if necessary, an inorganic filler are excellent in low-temperature adhesion, resistance to moisture absorption, heat resistance, and workability in adhesive bonding and are favorably usable as semiconductor-mounting materials for bonding semiconductor devices to substrates.

(57) Abstract: The adhesive resin of the invention consists of a polyimide resin obtained by reacting a diamine compo-



(57) 要約:

接着性樹脂は、下記式（１）のジアミンを必須成分とするジアミン成分と、



テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなる。各成分は、ジアミン成分に特定構造のシリコーン系ジアミンおよび／またはテトラカルボン酸二無水物成分に特定構造のシリコーン系酸二無水物を含む。この接着性樹脂、および好ましくは熱硬化性樹脂、さらに必要により無機物質フィラーを用いて得られるフィルム状接着剤は、低温接着性、低吸湿性、耐熱性と接着作業性をかねそなえ、半導体素子を支持体に接着する半導体実装材料として好適なものである。

明 細 書

接着性樹脂及びそれを用いたフィルム状接着剤

5 技術分野

本発明は、半導体分野で有用な、特定構造のポリイミド系樹脂からなる接着性樹脂、及び該接着性樹脂からなり半導体素子を支持体に接着するのに好適なフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いてなる半導体装置に関する。

10 背景技術

近年半導体素子を支持体に接着するのにダイアタッチフィルムと呼ばれるフィルム状接着剤が使われている。このフィルム状接着剤は、従来のペースト接着剤に比べ、厚みやはみ出しの制御性に優れているため、チップサイズパッケージ、スタックパッケージ、システムインパッケージなどの実装面積が小さい（高密度実装）

15 半導体パッケージにおいて多く利用されている。

このような高密度実装においては、チップの薄肉化が進んでおり、 $100\mu\text{m}$ 以下の厚みのウエハにダイアタッチフィルムを貼り付ける場合には、ウエハの破損を防ぐため、ウエハ薄削り時に貼り付けられた表面保護テープをそのまま付けた状態で行われる。しかし、ウエハの表面保護層（ポリイミドなどのバッファークコート膜など）や表面保護テープは、このダイアタッチフィルムの貼り付け工程における加熱により変質しウエハに反りを生じせしめるため、ウエハのカートリッジへの収納、搬送などに不具合を生じることがあった。そのため、より低温で接着できる（以下これを低温接着性と呼ぶ。）ダイアタッチフィルムが求められていた。

また、ダイマウント工程においても、半導体装置の薄型化に伴って、基板が薄くなる傾向があり、ダイマウンターでの加熱圧着工程の加熱温度が高いと、一括封止用の大きな基板が前記薄削りウエハ同様に反る現象が起き、この工程でも低温接着性の良いダイアタッチフィルムが求められていた。

また、薄型、高密度、表面実装型パッケージにおいては、基板材の吸湿率が高いこと、薄型化、小型化に伴い I C パッケージの透湿性があがっていること、環境に配慮した融点の高い鉛フリーハンダへの転換がはかられていることなどにより、吸湿リフローテストでダイアタッチ材部分の剥離が生じやすくなっている。従って、
5 上記のような低温接着性を満たした上で、高い耐吸湿リフロー性をもつ接着剤が求められていた。

金属箔と耐熱性支持材料との張り合わせを比較的低温で行うことができる接着剤とするために、特開平 5 - 2 5 4 5 3 号公報には、ビフェニルテトラカルボン酸を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、特定構造のジアミノポリシロキサン及び芳香族ジアミンからなるジアミン成分とから得られたポリイミドシロキサン、
10 エポキシ化合物、エポキシ硬化剤を樹脂成分として含有する耐熱性樹脂接着剤が開示されている。

また、耐熱性と低温での成形加工性に優れたフィルム接着剤を得るために、特開平 7 - 2 4 2 8 2 0 号公報には、ガラス転移温度が 3 5 0 ℃ 以下のポリイミド樹脂とエポキシ化合物と該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を持つ化合物とを
15 主成分とする耐熱性樹脂組成物が開示されている。この組成物においてもポリイミド樹脂の製造に特定構造のジアミノシロキサン化合物を用いることが示されている。

同様な目的で、特開平 7 - 2 4 2 8 2 1 号公報には、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物を主成分とする酸成分と、特定構造のジアミノシロキサン化合物と 1, 3 -
20 ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼンを主成分とするアミン成分とからなるガラス転移温度が 3 5 0 ℃ 以下のポリイミド樹脂と、エポキシ化合物と該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を持つ化合物とを主成分とする耐熱性樹脂組成物が開示されている。

さらに、特開 2 0 0 0 - 1 4 3 9 8 1 号公報には、特定構造のエステル酸二無水物と特定構造の芳香族ジアミンと特定構造のシロキサンジアミンとから得られる
25 ポリイミド樹脂と、エポキシ樹脂とを含有する樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物は低吸水性、半田耐熱性、耐熱性、接着性に優れ、低温で接着可能な樹

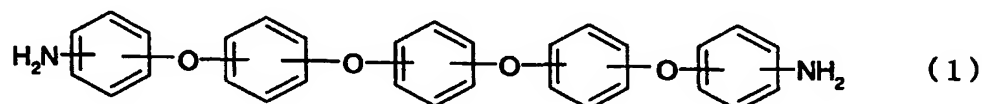
脂組成物であるとされる。

これらの接着剤となる樹脂組成物の特性は、すべてが満足されるレベルとなることは難しく、なお開発研究が進められているのが現状である。特にフィルム状接着剤や周辺部材が過度に吸湿すると、半導体装置をマザーボード等に高温で実装する際（リフロー工程）、その水分が熱膨張し、膨れや剥がれの原因になるため、接着強度が高いことのみならず吸湿率についても低いことが求められていた。

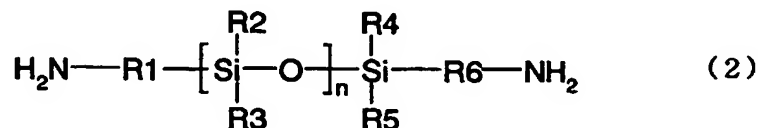
従って、本発明は、低温接着性、耐熱性、低吸湿性に優れるポリイミド系樹脂からなる接着性樹脂、及び該樹脂からなる半導体素子を支持体に接着するのに好適なフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いてなる半導体装置を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係るポリイミド系樹脂からなる接着性樹脂は、下記式（１）で表されるジアミンを必須成分とするジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリイミド系樹脂であって、

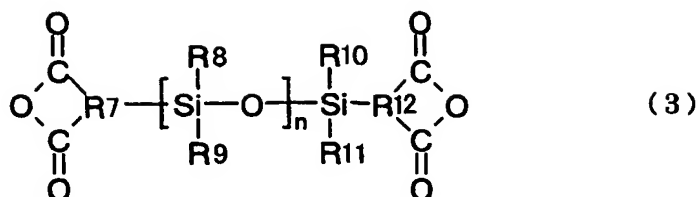


ジアミン成分に下記式（２）で表されるジアミン、



（式（２）中、R 1、R 6は二価の炭素数１～４の脂肪族基または芳香族基を、R 2～R 5は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、nは０～２０の整数である。）

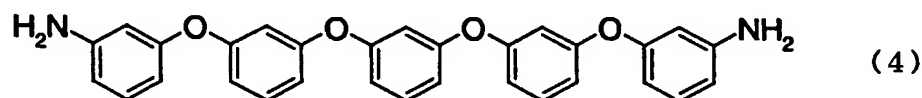
および／またはテトラカルボン酸二無水物成分に下記式（３）で表されるテトラカルボン酸二無水物



(式(3)中、R7、R12は三価の脂肪族基または芳香族基を、R8～R11は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、酸無水物骨格は5員環ないし6員環であり、nは0～20の整数である。)

5 を含むことを特徴とする。

前記式(1)で表されるジアミンが下記式(4)で表されるジアミンであることは、本発明の好ましい態様である。



10 前記接着性樹脂が、ポリイミド樹脂を除く熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物であることは、本発明の好ましい態様である。本発明において「樹脂」という場合、「樹脂組成物」をも包含することがある。

また、前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であり、さらに前記接着性樹脂がエポキシ樹脂硬化剤を含む樹脂組成物であることは、本発明の好ましい態様である。

15 さらに、前記接着性樹脂が、無機物質フィラーを含む樹脂組成物であることは、本発明の好ましい態様である。

本発明により、前記接着性樹脂からなるフィルム状接着剤が提供される。

また、本発明により、前記フィルム状接着剤により半導体素子が支持体に接着されてなる半導体装置が提供される。

20

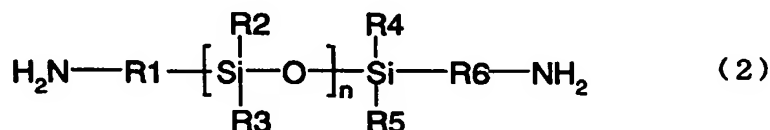
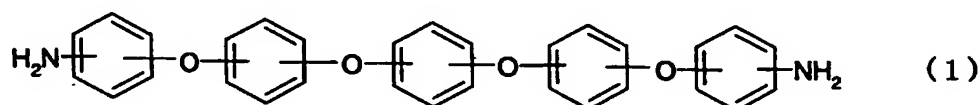
発明を実施するための最良の形態

以下、下記式(1)で表されるジアミンを必須成分とするジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなる接

着性樹脂について詳細に説明する。

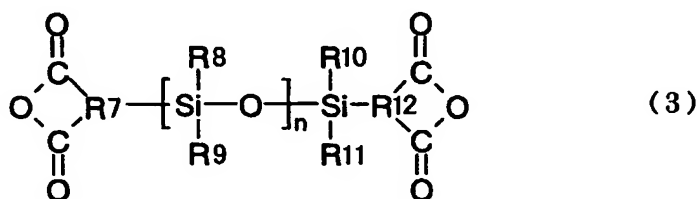
本発明の接着性樹脂は、下記式（１）で表されるジアミンを必須成分とするジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリイミド系樹脂であって、ジアミン成分に下記式（２）で表されるジアミン、および／または

5 はテトラカルボン酸二無水物成分に下記式（３）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むことを特徴とする。



（式（２）中、 R_1 、 R_6 は二価の炭素数１～４の脂肪族基または芳香族基を、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、 n は０～２０の整数である。）

10



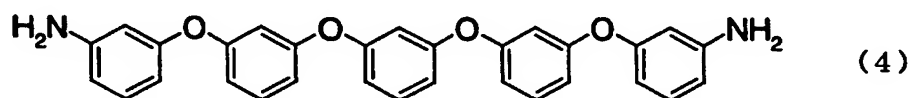
（式（３）中、 R_7 、 R_{12} は三価の脂肪族基または芳香族基を、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{11}$ は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、酸無水物骨格は５員環ないし６員環であり、 n は０～２０の整数である。）

15 前記式（１）で表されるジアミン（以下芳香族ジアミンと呼ぶ。）は、芳香族系のジアミンとしてはアミン間距離が長いため、イミド基密度を減じることができ、低吸湿性に優れる。具体的な化合物としては、１，３－ビス（３－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－（２－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（２－（２－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、

20 １，３－ビス（２－（３－アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン、

1, 2-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(3-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-(2-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンがあげられる。

- 5 接着性樹脂の接着温度は、そのガラス転移温度(T_g)と相関があり、より低温で接着できるように樹脂を改質することが必要なときは、多くの場合 T_g を下げるが行われる。下記式(4)の1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンは柔軟な分子構造により、それから合成されるポリイミド系樹脂のガラス転移温度(T_g)を低くでき、低温接着性が改善できる点で好ましい。



10

- 前記式(2)で表されるジアミン(以下シリコン系ジアミンと呼ぶ。)において、 R_1 、 R_6 は二価の炭素数1~4の脂肪族基または芳香族基であり、耐熱性、反応性という観点からは芳香族基が好ましい。具体的には炭素数3の脂肪族基や— $Bz-O-(CH_2)_4-$ (Bz はベンゼン環を示す。)があげられる。なかでも市販、
- 15 量産されており入手が容易な点で、炭素数3の脂肪族基のものが好ましい。この場合でも十分な耐熱性が得られる。

- $R_2 \sim R_5$ は一価の脂肪族基または芳香族基であり、具体的にはメチル基、フェニル基があげられる。これらのなかではフェニル基が芳香族系の熱硬化性樹脂との相溶性の点で好ましいが、芳香族が片側にしかついていない構造は環境への影響
- 20 (環境ホルモン)が懸念されるため一般的なメチル基が望ましい。

式(2)で表されるシリコン系ジアミンもポリイミド系樹脂を低 T_g 化するのに有効であり、その鎖長や添加量で制御することができる。 n は0~20の整数であることが好ましいが、 n が20に近い長鎖の構造のものは接着性を低下させる傾向のあることが知られており、接着性の点で n は1~10の整数がより好ましい。

- 25 シリコン系ジアミンの具体例としては、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)

ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス (2-アミノエチル) ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス (4-アミノフェニル) ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス (4-アミノ-3-メチルフェニル) ポリジメチルシロキサン、 ω , ω' -ビス (3-アミノプロピル) ポリジフェニルシロキサン等があげられるが、これらには限定されない。

ジアミン成分中の、前記芳香族ジアミンとシリコーン系ジアミンの含有割合は、芳香族ジアミンが全ジアミン中好ましくは99~100モル%であり、より好ましくは80~100モル%であり、シリコーン系ジアミンが全ジアミン中好ましくは1~90モル%であり、特に低温接着性を重視する点でより好ましくは20~90モル%である。

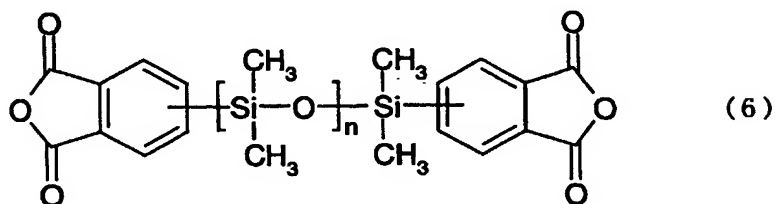
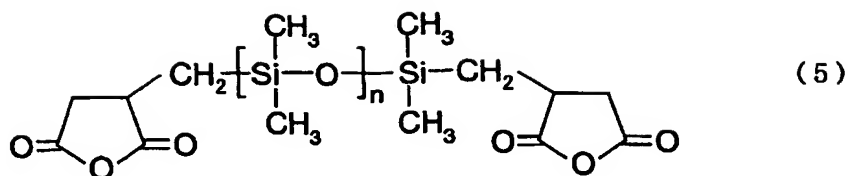
前記式 (3) で表されるテトラカルボン酸二無水物 (以下シリコーン系酸二無水物と呼ぶ。) において、R7、R12は三価の脂肪族基または芳香族基であり、耐熱性の点で芳香族基であることが好ましい。しかし、半導体装置の製造プロセス温度範囲では脂肪族基でも特に問題はない。

R8~R11は一価の脂肪族基または芳香族基である。

酸無水物骨格は、5員環ないし6員環であり、5員環であることが好ましい。5員環の場合、酸無水基はベンゼン環に結合しているものが好ましい。

式 (3) で表されるシリコーン系酸二無水物も、ポリイミド系樹脂を低Tg化するのに有効であり、その鎖長や添加量で制御することができる。nは0~20の整数であることが好ましいが、接着強度の点からは、nは1~10の整数がより好ましい。

シリコーン系酸二無水物の具体例としては、下記式 (5)、(6) のものがあげられるが、これらには限定されない。



ここでnは0～20の整数であることが好ましいが、接着強度の点からは、nは1～10の整数がより好ましい。

- 5 シリコーン構造をジアミンではなく、前記式(3)のように酸無水物側に取り入れることで、分子鎖の長いモノマー構造としての、式(1)または式(4)の構造の芳香族ジアミンをジアミン成分としてより多く取り入れることができる。そのため、一般にポリイミド樹脂の特性の問題点とされる高い吸湿率や加水分解性が、イミド基密度の低下により改善される。

- 10 シリコーン構造を導入したポリイミド系樹脂は、溶剤溶解性が良くなる、吸湿性が低くなる、ガラス、シリコンなどへの接着強度が強くなる、T_gが低くなる、溶剤乾燥性がよくなるなどの良い点が認められるが、一方、ガラス、シリコンなど以外への接着強度が低下する、エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂との相溶性が悪くなるなどの欠点もある。そのため、式(1)または式(4)の芳香族ジアミンの構造
- 15 を導入することで、芳香族イミドの特性を強く発現させることができ、バランス良く、多種の被着体への優れた接着強度を発現することができる。

- テトラカルボン酸二無水物成分中のシリコーン系酸二無水物の配合量は、ガラス、シリコンなどの被着体への接着強度向上のみが目的の場合は、数モル%で十分であるが、より低い温度での接着性を改善したい場合は、接着温度に応じ数10モル%の単位で配合することが望ましい。従って、テトラカルボン酸二無水物成分中のシリコーン系酸二無水物の配合量が5～100モル%であると、本発明の効果が
- 20

顕著に認められるので好ましい。

本発明においては、前記ジアミンに加えて、必要に応じ、本発明の目的を損ねない範囲で他のジアミンを添加してもよい。他のジアミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、
5 1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、
1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、
1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノ
ドデカン等の脂肪族ジアミン；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、
p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジ
10 アミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-
ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジ
アミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3,
4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフ
ルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフ
15 エニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジ
フェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジア
ミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジ
アミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-
アミノフェニル)プロパン、2, 2'-(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロ
20 パン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ
フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジアミノジフェニル)
ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプ
ロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-ア
ミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,
25 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-
-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-
(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス

(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジエチルアニリン)、o-トリジンスルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)シクロヘキサン等の芳香族系のジアミンをあげることができる。

本発明の接着性樹脂を構成するポリイミド系樹脂は、前記ジアミン成分にテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる。ポリイミド系樹脂のT_gはジアミン成分と反応させる酸無水物の構造でも制御することができるので、本発明で用いるテトラカルボン酸二無水物は、そのような目的にそって選ばれる。

本発明で用いることのできるテトラカルボン酸二無水物としては、前記のシリコーン系酸二無水物のほか、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベン

- ゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-10-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、15
 ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、20
 物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスクロ〔2, 25
 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン、ビスクロ- (2, 2, 2)-オクト(7)-エン2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2

ービス〔4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸無水物)、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物等があげられる。これらは、1種類単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。

10 これらのなかでも4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれる1種類以上のテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

15 特にポリイミド樹脂単独で耐熱性架橋構造を構築するためには、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が有効であり、テトラカルボン酸二無水物成分中10~100モル%の範囲にあることが好ましい。これは、カルボニル基とアミンが反応してイミン結合を形成するためと考えられる。低温接着性を可能にするためには、T_gを接着温度より十分低くする必要があり、そのためには

20 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物などが好ましい。

 テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分との縮合反応は公知の方法で、有機溶媒中で行うことができる。縮合反応における酸成分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミック酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマーの分子量

25 と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られており。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。

本発明では、テトラカルボン酸二無水物 a モルを酸成分とし、式 (1) で表されるジアミン b モルと、式 (2) で表されるジアミン c モルと、他のジアミン d モルとをアミン成分とし、a、b、c、d のモル比が、 $0.9 \leq a / (b + c + d) \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.975 \leq a / (b + c + d) \leq 1.06$ の範囲にあることが好ましい (a / (b + c + d) を当量比と言うことがある。)。当量比が 0.9 を下回って低くなり過ぎると、分子量が下がり脆くなる傾向があるため、接着力が弱くなることがある。また当量比が 1.1 を越えて高くなり過ぎると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガスが発生し易くなる傾向が見られ、発泡の原因となり好ましくないことがある。

10 反応に用い得る有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール、テトラヒドロフラン等があげられる。これらの溶媒は一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。なお、各成分の添加順序は任意である。

15 まず、ポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸を合成する。ポリアミド酸合成の反応温度は、通常、80℃以下、好ましくは0～50℃で行う。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。次いで、その反応物 (ポリアミド酸) を脱水閉環させてポリイミド系樹脂を得ることができる。脱水閉環は120℃～250℃で熱処理する方法や、その他の化学的方法を用いて行うことができる。

20 120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。その際、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等を用いて水を共沸除去するとよい。

化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いることができる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤および閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物 1 モ

ルに対し、それぞれ1～8モルの範囲で使用するのが好ましい。反応温度は熱イミド化の方法に比べ低温で実施できる。ポリイミド系樹脂合成後、貧溶媒に投入しポリイミド系樹脂を析出させることで、触媒などを分離することができる。

また、後述のフィルム状接着剤を得るための流延成形時に脱水閉環を行っても
5 良い。すなわち、ポリアミド酸のワニスを、フローコーター、ロールコーターなどの塗布設備により支持体に塗工後、熱風乾燥炉に導きワニスの溶剤を揮散させ、脱水閉環を行う。

本発明において、ポリイミド系樹脂という表現は、100%イミド化したポリイミド樹脂以外に、その前駆体であるポリアミド酸が一部残っている樹脂をも含ん
10 でいる。

本発明の接着性樹脂には、ポリイミド樹脂を除く熱硬化性樹脂が含まれていることが好ましい。熱硬化性樹脂としては、ポリイミド系樹脂と少なくとも部分的に相溶するものであれば特に限定されない。熱硬化性樹脂として具体的には、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、ジアリルフタレート、アクリル樹脂、ベンゾオキサ
15 ジン樹脂などがあげられる。

熱硬化性樹脂の接着性樹脂組成物中の含有量は、ポリイミド系樹脂100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、より好ましくは5～100質量部の範囲で用いることが、耐熱性に優れ、接着時の流動性も適当で、フィルム形成性がよくなる点で望ましい。

20 これらの熱硬化性樹脂のなかでも、多種の構造のものが市販されており、適度な硬化条件を実現でき、架橋密度なども配合割合で制御できる点で、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むものであれば特に限定されない。例えば、フェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂として、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、
25 ビスフェノールFもしくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、

ジシクロペンタジエン変成フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂等があげられる。

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、エポキシ樹脂が、ポリイミド系樹脂のポリイミド末端に存在する酸、アミン、完全にイミド化していないアミド
5 酸などの官能基と反応性をもつので、ポリイミド系樹脂のみでは得られない耐湿熱性のある架橋構造を形成することができる。また、未硬化状態にある接着時には、低分子物質として接着性樹脂に可塑性を付与し、樹脂の熔融粘度を低下させ、樹脂の被着体への濡れを改善し、低温接着性に寄与する。

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、本発明の接着性樹脂組成物に
10 は、さらにエポキシ樹脂硬化剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂と反応性を有し、エポキシ樹脂を硬化させることができる化合物であれば特に限定されるものではない。代表的例として、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、イミダゾール類などがあげられる。

エポキシ樹脂硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂に対する当量で、同じ当量より
15 も少ないことが好ましい。それは、エポキシ樹脂硬化剤が未反応物として残った場合、それが接着性樹脂の吸湿特性を悪くするためである。

本発明で用いる接着性樹脂（組成物）には、無機物質フィラーが配合されていることが好ましい。無機物質フィラーは、接着性樹脂に低熱膨張性、低吸湿性、高弾性、高熱伝導性などを付与する。また接着性樹脂からなるフィルム状接着剤の強
20 度向上や熔融粘度調整にも寄与する。フィラーとしては例えば、シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機絶縁体があげられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。

無機物質フィラーの配合量は、ポリイミド系樹脂、熱硬化性樹脂、熱硬化性樹脂
25 がエポキシ樹脂の場合にはさらにエポキシ樹脂硬化剤などを加えた樹脂成分とフィラーとを含めた全体積に対して、好ましくは0～70体積%、フィルムとしての柔軟性を考慮すると、より好ましくは0～30体積%、さらに好ましくは5～20

体積%の範囲である。この範囲内であれば、接着性が良好に保たれる。また、電気伝導性を付与するために、金属などの導電性粒子や、異方導電粒子を添加することもできる。

さらに、本発明の接着性樹脂には、必要に応じ、本発明の目的を損ねない範囲で、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤等のカップリング剤などの添加剤を適宜加えてもよい。カップリング剤は被着体や無機物質フィラーとの接着界面における接着強度の向上に寄与する。

本発明の接着性樹脂は、上記ポリイミド系樹脂に好ましくは熱硬化性樹脂（好ましくはエポキシ樹脂）などを加えて、有機溶剤に溶解攪拌し、ワニス状にして用いることができる。ここで用いられる有機溶剤としては、上記材料を均一に溶解又は混練できるものであれば特に制限はなく、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等があげられる。

次いで、必要に応じ、無機物質フィラー及び添加剤等を加え混合し、ペースト状混合物を得る。この場合、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル、ビーズミル、超音波分散機、超高压対抗衝突方式などの分散機を適宜組み合わせて混練を行ってもよい。

フィルム状接着剤の製造法としては、上記のワニスもしくはペースト状混合物を、例えばポリオレフィンフィルムや、シリコーン系樹脂で表面処理し、剥離特性のよいPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム等のベースフィルム上に均一に塗布し、使用した溶剤が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60～200℃の温度で、1～30分間加熱し、ベースフィルムより剥離して単層フィルム状接着剤を得る方法があげられる。

また、耐熱性のコアフィルムや金属箔などの支持フィルムに付けたまま使用する場合は、その片面もしくは両面に、上記のワニスもしくはペースト状混合物をコ

ートし、加熱乾燥し溶剤を蒸発させ、フィルム状接着剤を作ってもよい。フィルム状接着剤の製法は上記手法に限定されるものではない。

本発明で得られたフィルム状接着剤は、半導体素子をICパッケージの支持部材に接着するのに用いることができる。フィルム状に加工することにより、接着作業性、接着部の寸法精度を優れたものにすることができる。例えば、本発明のフィルム状接着剤を、半導体素子とフレキシブル基板などの支持体との接着に用いる場合、次の様な方法で接着することができる。

フィルム状接着剤を、加熱した半導体ウエハ裏面にロール貼り付けし、ウエハ外周でフィルムを切断しフィルム状接着剤付きウエハを得る。これをフィルム状接着剤とともにダイシングし、フィルム状接着剤付き素子を得る。次いでこれを支持体（リードフレーム、リジッド基板、フレキシブル基板、チップを積層する場合はチップ、スペーサなど）に加熱圧着する。本発明のフィルム状接着剤の接着方法は、上に例示した方法に限定されるものではない。

本発明の接着性樹脂からなるフィルム状接着剤を用いて半導体素子を支持部材に接着させてなる半導体装置としては、各種半導体パッケージや、基板（リジッド基板、フレキシブル基板を含む）に直接素子を接着してなる半導体装置などが挙げられる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20 （合成例1）

温度計、攪拌機を備えた300mlの四つ口フラスコに、1, 3-ビス（3-（3-アミノフェノキシ）フェノキシ）ベンゼン（APB5、前記式（4）の化合物）10.86g（22.8mmol）、 α , ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（APPS、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製アミノ末端シリコンBY16-853U、アミノ価453（前記式（2）の化合物））30.97g（34.2mmol）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）84g、テトラヒドロフラン（THF）56gをとり、窒素通気下、温水で加温して攪拌し、ジ

アミンを溶解させた。フラスコを氷浴中で冷却しながら、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) 18.17 g (56.4 mmol) を少量ずつ添加した (テトラカルボン酸二無水物/ジアミン(モル比)=0.99)。氷水温で4時間反応させ、ポリアミド酸ワニス (P-1) を得た。

5 (合成例2)

芳香族ジアミンをAPB5に代えて、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン (APB) 6.66 g (22.8 mmol) を用いた以外は、合成例1と同様にしてポリアミド酸ワニス (P-2) を得た (テトラカルボン酸二無水物/ジアミン(モル比)=0.99)。

10 (実施例1)

合成例1で得られたポリアミド酸ワニス (P-1) を、乾燥フィルム厚さが25 μ mになるようにテフロン (登録商標) コートしたカプトン (登録商標) フィルム (ベースフィルム) 上に塗布し、80℃で10分間、続いて180℃で15分間加熱乾燥し、フィルム状接着剤を得た。フィルム状接着剤はカプトン (登録商標) フィルムより容易に剥離でき、単層フィルム状接着剤を得た。このフィルムの物性を下記の方法により測定した結果を表1に示す。

(比較例1)

合成例2で得られたポリアミド酸ワニス (P-2) を用いた以外は、実施例1と同様にして単層フィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤の物性を下記の方法により測定した結果を表1に示す。

20 i) せん断接着力(i)

ベースフィルムより剥離した単層フィルム状接着剤を6 mm×6 mmの大きさに切断し、これを5×5 mmのシリコンチップ鏡面に110℃で空気を巻き込まないように接着し、180℃で1分間加熱した。このチップをフィルム状接着剤側がシリコンに接するようにシリコン鏡面にのせ、荷重98 Nをかけて、200℃、30秒間圧着させたのち、180℃、3時間無荷重で加熱してせん断試験片とした。せん断接着力はプッシュプルゲージを用いて、室温及び260℃加熱30秒後の熱

時に測定した。

ii) 吸湿率(I)

単層フィルム状接着剤 (25 μ m厚) を25枚重ねて50mm \times 50mm \times 0.5mmの枠内にセットし、直径6cmシリンダーのプレスで2~4MPa、100℃
5 の条件でプレスし、50mm \times 50mm \times 0.5mmの試験片を作成した。この試験片を125℃で5時間乾燥後、乾燥質量を測定した。次いで、85℃、85%RH (相対湿度) の環境下で1週間吸湿させ、恒温恒湿槽から取り出した直後に蒸留水に投入して冷却後、水をふき取って吸湿質量を測定し吸湿率を求めた。

iii) ガラス転移温度 (T_g)

10 TMA (Thermomechanical Analysis) 装置を用いて測定した。

iv) ピール強度(I)

ベースフィルム上についた状態のフィルム状接着剤を50 μ m厚のポリイミドフィルム (宇部興産(株)製ユーピレックス) に130℃で熱圧着し、ベースフィルムを剥離し、これを5mm幅の短冊状に切り出し、フィルム状接着剤を介して接着
15 条件を変えてシリコン鏡面に接着させ、定法に従い90度ピール強度を測定した。接着条件は (a) 230℃、3MPaで2秒間加圧し、180℃、1分間の後加熱を行った場合と、(b) 110℃、0.5MPaで2秒間加圧し、180℃、1分間の後加熱を行った場合との2条件とした。

表1

	実施例1	比較例1
せん断接着力(I) (室温) (N/chip)	チップ材料破壊	チップ材料破壊
せん断接着力(I) (260℃) (N/chip)	24	24
吸湿率(I) (wt%)	0.2	0.3
T _g (℃)	58	59
ピール強度(I) (条件(a)) (N/cm)	11	9
ピール強度(I) (条件(b)) (N/cm)	6	4

20 以上の実施例から公知のAPBを用いた処方に比べ、本発明の接着性樹脂からなるフィルム状接着剤は、より低温接着性 (ピール強度)、低吸湿性に優れ、耐熱性 (260℃せん断接着力) も維持していることが示された。

(合成例3)

温度計、攪拌機、キシレンを満たしたディーンスターク管、窒素吹き込み管を備えた300mlの五つ口フラスコに、APB5を11.937g(25.1mmol)、APPS(アミノ価453)を28.884g(31.9mmol)、NMPを98g、m-キシレンを42gとり、窒素通気下で50℃に加熱し攪拌した。ジアミンを溶解後、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)14.420g(43.0mmol)、エチレングリコールビストリメリテート二無水物(EGTA)6.358g(14.3mmol)を少量ずつ添加した(酸無水物/アミン(モル比)=1.005)。窒素ガスを吹き込みながら反応系を油浴で170~180℃に加熱し、水を共沸除去しながら10時間保持した。最後にディーンスターク管から水とキシレンを抜き、ワニスからキシレンを除いてポリイミド系樹脂ワニス(P-3)を得た。

(合成例4)

芳香族ジアミンをAPB5に代えて、APBの7.323g(25.1mmol)を用いた以外は、合成例3と同様にしてポリイミド系樹脂ワニス(P-4)を得た(酸無水物/アミン(モル比)=1.005)。

(実施例2~4、比較例2~4)

表2(単位は質量部)に示す配合割合でワニスを調製した。用いたエポキシ樹脂、硬化剤、フィラーは以下のものを用いた。

エポキシ樹脂:大日本インキ化学工業(株)製ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂HP7200H(エポキシ当量280g/eq)、

エポキシ樹脂硬化剤:四国化成工業(株)製イミダゾール硬化剤2PHZ-PW、

フィラー:(株)龍森製溶融シリカ1-FX(平均粒子径0.3μm)。

これらをポリイミド系樹脂ワニスに添加し、分散装置((株)シンキー製「泡とり連太郎」)を用いて分散して配合ワニスを得た。なお、フィラー25質量部は、樹脂成分を加えた全体に対して15体積%に相当する。

表 2

		実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4
使用ポリイミド系樹脂ワニス		P-3	P-4	P-3	P-4	P-3	P-4
配合割合 (質量部)	ポリイミド系樹脂(固形分)	100	100	100	100	100	100
	エポキシ樹脂	10	10	30	30	20	20
	エポキシ樹脂硬化剤	0.3	0.3	0.9	0.9	0.5	0.5
	フィラー	—	—	—	—	25	25

この配合ワニスを $25\mu\text{m}$ の厚さに表面処理PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム (帝人デュポンフィルム(株)製A31、厚さ $50\mu\text{m}$) 上に塗布し、 90°C で20分間加熱乾燥し、フィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤の

5 物性を下記の方法により測定した結果を表3に示す。

v) せん断接着力(2)

ベースフィルムより剥がしたフィルム状接着剤を $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ の大きさに切断し、これを $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ のシリコンチップと $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ のシリコンチップの間に挟み、荷重 10N をかけて、 200°C 、1秒間圧着させたのち、 180°C 、3時間無荷重で加熱硬化した。この試験片のせん断接着力を、プッシュプル

10 ゲージを用いて、 260°C 加熱30秒後の熱時に測定した。

vi) 吸湿率(2)

フィルム状接着剤 ($25\mu\text{m}$ 厚) を25枚重ねて $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の枠内にセットし、直径 6cm のシリンダーのプレスで $2 \sim 4\text{MPa}$ の油圧で

15 プレスし試験片を作成し、 125°C で5時間乾燥後、乾燥質量を測定した。この試験片を 85°C 、 $85\% \text{RH}$ の環境下で1週間吸湿させ、吸湿質量を測定し吸湿率を求めた。

vii) ピール強度(2)

ベースフィルムについた状態のフィルム状接着剤を $50\mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルム (宇部興産(株)製ユーピレックス) に 130°C で熱圧着し、ベースフィルムを剥離し、これを 5mm 幅の短冊状に切り出し、この試験片の $5\text{mm} \times 20\text{mm}$ の

20

領域の接着面を、25mm×30mmのシリコンチップに、110℃、荷重25N、2秒間の条件で接着し、無荷重で150℃、1分間の後加熱を行った。この試験片を引っ張り試験機にセットし、定法に従い90度ピール強度を測定した。

表3

	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4
ピール強度(2)(N/cm)	7	5	8	6	3	2
せん断接着力(2) (N/chip)	20	20	25	25	49	39
吸湿率(2)(wt%)	0.3	0.6	0.4	0.8	0.3	0.5

- 5 以上より、合成例4で得られたポリイミド系樹脂ワニス(P-4)を用いた比較例2, 3, 4に比べ、合成例3で得られたポリイミド系樹脂ワニス(P-3)を用いた実施例2, 3, 4は、低温接着性、低吸湿性の面で優れており、耐熱性(熱時せん断接着力)は同等以上で優れた水準にあることがわかった。

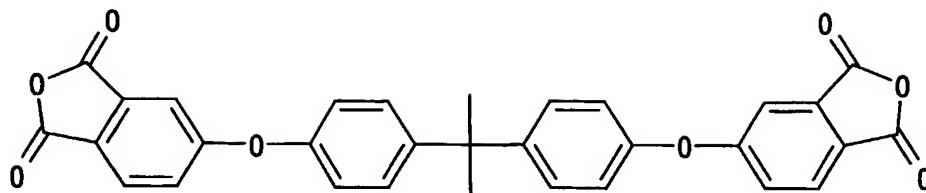
(合成例5~9)

- 10 反応条件を、NMPとm-キシレンの仕込み割合(質量比)を7:3、反応成分の固形分の仕込み割合を30質量%、仕込み全量をフラスコ容量の70%とした以外は合成例3と同様にして、表4に示すモル比でジアミン成分、テトラカルボン酸二無水物成分を用いポリイミド系樹脂ワニス(P-5~P-9)を得た。

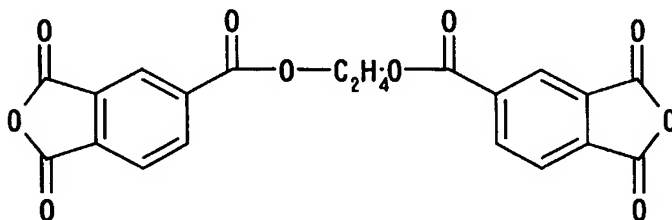
表4

ポリイミド系 樹脂ワニス	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9
APB5	40	44	44	44	44
APPS	60	56	56	56	56
BPDA	55.55				
ODPA	45.45				101
BADA				101	
EGTA			101		
BTDA		101			

- 15 表4中、BPDAは3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、BADAは下記構造式の酸二無水物、



EGT Aは下記構造式の酸二無水物である。



(実施例 5)

- 5 P-5～P-9のポリイミド系樹脂ワニスに、その固形分100質量部に対して、エポキシ樹脂（三井化学(株)製テクモア(登録商標)VG3101L)20質量部、エポキシ硬化剤（四国化成工業(株)製キュアゾール(登録商標)2MAOK-PW)1質量部、フィラー（(株)龍森製溶融シリカ1-FX(平均粒子径0.3μm)）25質量部（樹脂成分を加えた全体に対して15体積%）を加え、攪拌、分散した
- 10 あと、剥離性のよい表面処理をした50μm厚のPETフィルム上に乾燥膜厚25μmになるようにコートし、110℃5分間熱風乾燥機で乾燥して溶剤を除いたフィルム状接着剤（ワニスP-5～P-9に対しそれぞれF-5～F-9）を得た。

ベースフィルムより剥離したF-5～F-9を6mm角に切り、5μm厚のパ
ファーコートポリイミド膜付きの5mm角シリコン片のポリイミド面と20mm角

15 のシリコン片の鏡面との間にはさみ、ダイマウウント条件相当の150℃、荷重2.5N、1秒間圧着し、150℃10分間硬化を進め、封止剤注入条件相当の180℃、荷重98N、1分間の圧着を加え、さらに封止剤硬化工程相当の処理として無荷重で180℃3時間加熱を行った。

これらの試験片は、スタックパッケージのチップ間接着の模擬試験片であり、

20 これを用いてダイシアテスター（西進商事(株)製SS-30W）により260℃（鉛フリーハンダのリフロー炉最大温度相当）でのせん断強度を測定した結果を表5に

示した。

表 5

フィルム状接着剤	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9
せん断強度 (MPa)	3	3	3	2	4

これらのフィルム状接着剤では、ポリイミド系樹脂とエポキシ樹脂との相溶性がよく、酸無水物構造によらず良好な接着強度（せん断強度）が得られることが確認できた。

（実施例 6）

P-3 のポリイミド系樹脂ワニスに、その固形分 100 質量部に対して、エポキシ樹脂（三井化学(株)製テクモア(登録商標)VG3101L）20 質量部、エポキシ硬化剤（四国化成工業(株)製キュアゾール(登録商標)2MAOK-PW）0.5 質量部、フィラー（(株)龍森製溶融シリカ 1-FX）25 質量部（樹脂成分を加えた全体に対して 15 体積％）を配合し、攪拌機、分散機、脱泡機、ろ過機を通したあと、精密コーターを用いて剥離性のよい表面処理をした 50 μ m 厚の PET フィルム上に乾燥膜厚 25 μ m になるように 270 mm 幅にコートし、110℃、5 分間保持し乾燥した。これを 240 mm 幅にスリットしてフィルム状接着剤の形成された接着フィルムの巻物を得た。

この接着フィルムを、ウエハ表面保護テープ貼り機（(株)タカトリ製 DM800A）を用いて貼り付けテストをしたところ、90℃以上で貼り付けることができた。後加熱として 150℃で 1 分間以上無荷重で加熱するとフィルムとウエハのなじみをより改善できた。

また、この接着剤つき 150 μ m 厚ウエハを UV タイプのダイシングテープにマウントして、ダイサーで接着剤ごとダイシングしたところ、良好にダイシングできた。ダイシング条件は 80 mm/s、30000 rpm、切り込み 20 μ m、ダイシングテープはリンテック社 D-650 を用いた。

このダイシングにより 8.5 mm 角のチップを切り出し、これを乾燥した樹脂基板（BT レジン製基板、接着面は太陽インキ製造(株)製ソルダーレジスト PSR

4000AUS5で処理済みのもの)に95℃、10秒間、圧力0.18MPaでマウントし、後加熱150℃、無荷重で30分間硬化を進めた。

次いで、アルゴン減圧プラズマで基板表面をクリーニングした後、150℃にてチップ、基板間を超音波ワイヤボンディングでボンディングした。

5 続いて175℃、3分間、圧力10MPaの条件で封止樹脂(日立化成工業(株)製CEL9000)をもちい基板を一括封止し、後加熱を175℃、6時間行い封止樹脂を完全に硬化させた。さらに鉛フリーのハンダボールを最高温度260℃のリフロー工程でマウントし、一括モールドした基板をダイシングで個片化して、半導体装置を得た。

10 この半導体装置を、IPCの吸湿リフローテストの手順に従ってテストしたところ、吸湿レベル2(85℃/85%RH、168時間)、最高温度260℃のリフロー工程において半導体装置に剥離やクラックが生じなかった。

また12.8×8.5mm角のチップを基板にマウントし、続けてそのチップ上に8.5mm角のチップをマウントして、前記と同様に硬化加熱、プラズマクリーニング、ワイヤボンディング、樹脂封止をへてチップを2段積層した半導体装置
15 を試作した。

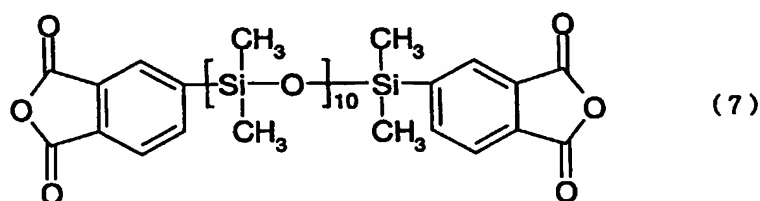
この半導体装置についても、IPCの吸湿リフローテストのレベルを調べたところ、吸湿レベル2(85℃/85%RH、168時間)と最高温度260℃のリフロー工程において半導体装置に剥離やクラックが生じなかった。

20 以上のように、本発明の接着性樹脂からなるフィルム状接着剤は、100℃以下のマイルドな条件でも半導体実装工程で使うことができ、薄いウエハや基板の加熱による反りなどの問題を解消した上で、高い吸湿リフローテストのレベルをもつことが示された。

(合成例10)

25 温度計、攪拌機、キシレンを満たしたディーンスターク管、窒素吹き込み管を備えた300mlの五つ口フラスコに、APB5、下記式(7)で示されるシリコーン系酸二無水物を酸無水物/アミン(モル比)が1.005になるように、また固

形分が30%、溶剤のNMP、m-キシレン比が7対3になるように全体で200gをとり、窒素通気下で反応系を油浴で170～180℃に加熱し、水を共沸除去しながら10時間保持し、ポリイミド系樹脂ワニス（P-10）を得た。



5 (実施例7)

合成例10で得られたポリイミド系樹脂ワニス（P-10）に、その固形分100質量部に対し、実施例2で用いたものと同じエポキシ樹脂20質量部、エポキシ樹脂硬化剤1質量部を加え、配合ワニスを得た。このワニスを用いて実施例2と同様にしてフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤の物性を前記及び下記の方法で測定した結果を表6に示す。また、せん断接着力(2)の試験片を85℃、60RH%の環境下で1週間吸湿させ、吸湿槽より取り出してから30分以内に同じ方法でせん断接着力(2)を測定した。その結果も合わせて表6に示す。

viii)ピール強度(3)

ベースフィルムについての状態のフィルム状接着剤を50μm厚のポリイミドフィルム（宇部興産(株)製ユーピレックス）に110℃で熱圧着し、ベースフィルムを剥離し、これを5mm幅の短冊状に切り出し、この試験片の5mm×20mmの領域の接着面を、25mm×30mmのシリコンチップに、110℃、荷重25N、2秒間の条件で接着し、無荷重で150℃、1分間の後加熱を行った。この試験片を引っ張り試験機にセットし、定法に従い90度ピール強度を測定した。

20

表6

		実施例7
ピール強度(3)	(N/cm)	12
せん断接着力(2)	(N/chip)	32
せん断接着力(2) (吸湿後)	(N/chip)	27
吸湿率(2)	(wt%)	0.3

以上より、このフィルム状接着剤の低吸湿性、吸湿後熱時せん断接着力が優れていることがわかった。この結果、半導体パッケージにおける吸湿後のリフロー工程において、半導体パッケージの破損が防げ、本発明の接着性樹脂を用いたフィルム状接着剤がパッケージの耐リフロー信頼性に優れることを示している。

5

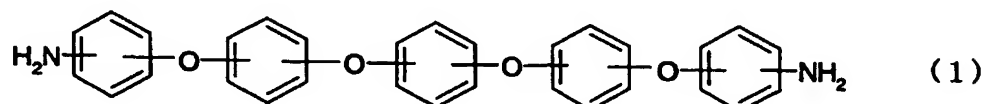
産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかるポリイミド系樹脂からなる接着性樹脂は、低温接着性、低吸湿性、耐熱性と接着作業性をかねそなえたフィルム状接着剤を提供することができる。このフィルム状接着剤を用いれば、半導体素子をパッケージに低温で接着でき、なおかつ高いリフロー信頼性が得られる。これはマイクロエレクトロニクス材料、半導体実装材料として、工業的に極めて利用価値が高い。

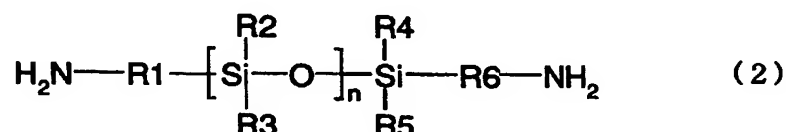
10

請 求 の 範 囲

1. 下記式（１）で表されるジアミンを必須成分とするジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを反応させて得られるポリイミド系樹脂であって、

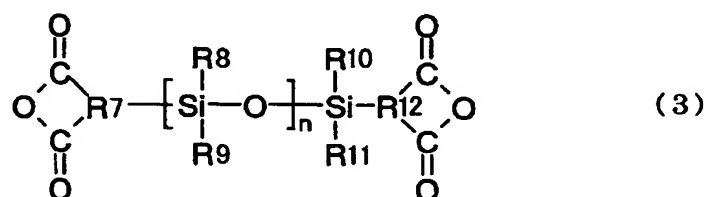


ジアミン成分に下記式（２）で表されるジアミン、



（式（２）中、 R_1 、 R_6 は二価の炭素数１～４の脂肪族基または芳香族基を、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、 n は０～２０の整数である。）

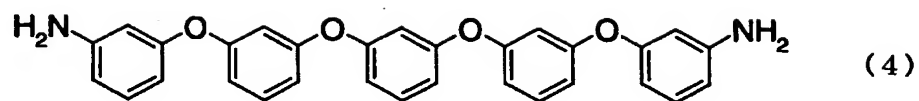
および／またはテトラカルボン酸二無水物成分に下記式（３）で表されるテトラカルボン酸二無水物



（式（３）中、 R_7 、 R_{12} は三価の脂肪族基または芳香族基を、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{11}$ は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、酸無水物骨格は５員環ないし６員環であり、 n は０～２０の整数である。）

を含むことを特徴とするポリイミド系樹脂からなる接着性樹脂。

2. 前記式（１）で表されるジアミンが下記式（４）で表されるジアミンである請求の範囲第１項に記載のポリイミド系樹脂からなる接着性樹脂。



3. ポリイミド樹脂を除く熱硬化性樹脂を含む請求の範囲第1項または第2項に記載の接着性樹脂。
4. 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であり、さらにエポキシ樹脂硬化剤を含む請求の範囲第3項に記載の接着性樹脂。
5. 無機物質フィラーを含む請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の接着性樹脂。
6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の接着性樹脂からなるフィルム状接着剤。
- 10 7. 請求の範囲第6項に記載のフィルム状接着剤により半導体素子が支持体に接着されてなる半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G73/10, C09J179/08, C09J7/00, H01L21/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G73/00-73/26, C09J179/00-179/08, C08L79/00-79/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-127656 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 21 May, 1996 (21.05.96), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 8-134213 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 28 May, 1996 (28.05.96), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 8-259924 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 08 October, 1996 (08.10.96), Full text (Family: none)	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 July, 2003 (16.07.03)		Date of mailing of the international search report 29 July, 2003 (29.07.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/10, C09J179/08, C09J7/00, H01L21/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26, C09J179/00-179/08
C08L79/00-79/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 8-127656 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 05. 21、全文 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 8-134213 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 05. 28、全文 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 8-259924 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 10. 08、全文 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰巳 雅夫

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455